



優先権主張

優先権主張

国名 イギリス国
出願日 1974年9月26日
出願番号 41873/74

許 願

昭和50年 10月 26日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

多孔性シート製品の製法

2. 発明者

住 所 イギリス国チエシャー州ランコ
ザ・ヒース (番地なし)

氏 名 グラハム・アーネスト・マーチン (外2名)

3. 特許出願人

住 所 イギリス国ロンドン市エス・ダブリュー 1
ミルバンク、イムペリアル・ケミカル・ハウス (番地なし)

名 称 (961) イムペリアル・ケミカル・インダストリス
リミテッド

代表者 エイ・エイ・ミース

国 籍 イギリス国

4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル206号室
電 話 東京 (270) 6641番

氏 名 (2770) 弁理士 湯 浅 恭三 (外2名)

方式
審査

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. [発明の名称]

多孔性シート製品の製法

2. [特許請求の範囲]

有機繊維形成性重合体物質からなる紡糸液を電
場を導入することにより紡糸液から電極へ繊維を
曳糸し、かくして形成した繊維を電極上に捕集す
る工程からなる多孔性シート製品の製法。

3. [発明の詳細な説明]

この発明は多孔性製品、特に多孔性シート状製
品およびその製造および使用法に関する。

多孔性シート状製品は多くの場所で用いられ、

この製品を作る材料はこれと接触する化学薬品に
不活性であることが必要である。この明細書で用
いる「不活性」とは、製品が使用中に曝露される

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 51-60773

④ 公開日 昭51. (1976) 5.26

② 特願昭 50-116286

② 出願日 昭50. (1975) 9.26

審査請求 未請求 (全16頁)

庁内整理番号

6561 47

7211 47

⑤ 日本分類

47 E0

42 A3

⑤ Int. Cl²

D04H 1/72

D01D 4/00

環境に対し充分に不活性で機能的寿命を有し得る
ものである。このような製品の代表例は、電解電
池用隔膜、蓄電池用セパレーター、燃料電池成分、
透析膜その他である。これら製品を作る材料が適
当な性質を与えるときには、製品は例えば非濡れ
液体 (非親和性液体) から濡れ液体 (親和性液体)
を分離するのに用いられる。フッ化重合体、特に
ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) はシート状
製品の製造に適することは既に提案され、電解電
池の多孔性隔膜の製造法は例えば英国特許第
1081046号および英国特許出願第5351
/72号に記載されている。

この発明は、重合体を含む紡糸液を静電紡糸条
件に付することよりなる不活性重合体材料製品の
製造法を提供する。

この発明の製品は、一般にシートまたはマット状である。

静電紡糸法とは、適当な紡糸液を電界内に導入して、紡糸液から電極に繊維を引き出すことである。紡糸液から引き出されている間に繊維は固化し、これは単なる冷却（例えば紡糸液が室温では通常固体であり、紡糸できるように紡糸液を溶解した場合）、化学的固化（例えば固化剤蒸気処理または架橋結合による）または溶剤の除去（例えば脱水による）である。得られる繊維は適当な位置の受け器上に集め、次いでこれから好適にシートまたはマット状で剥離する。この発明方法ではこれらの任意技術が用いられ、適当な技術の選択は特に紡糸する重合体に左右される。静電紡糸法で作られる繊維は細く、通常は直径0.1～2.5ミ

(3)

クロン共重合体、パーフルオロアルコキシ化合物およびフッ化エチレン/パーフルオロビニルエーテル共重合体である。好ましい重合体はポリテトラフルオロエチレンである。便宜上以下ではフッ化重合体を一般にPTFEと称し、「ポリテトラフルオロエチレン」の名称を用いるのは特にこの化合物のときである。

この発明を特にPTFEに関して説明するが、この技術は広範な不活性材料に応用でき「PTFE」の表現の使用は他の適当な材料を排除するものではない。

紡糸液は繊維を形成できるような量でPTFEを含まねばならずかつ繊維が支持体から離れるときその繊維形態を失はないように充分に固化するまで繊維状が任意の後繊維化処理例えば固化中保持

(5)

クロンのオーダー、好ましくは0.5～10ミクロン、さらに好ましくは1～5ミクロンであり、この方法は大きく経験則に基き繊維直径により用いべき広範なコントロールを可能にする。この方法により作つた繊維シートの有孔度は、ある程度は繊維直径に左右され、孔寸法のある程度のコントロールは繊維直径の適当な選択により行はれる。あるシート密度では、小径の繊維は小さな孔を有する製品になり易く、一方大径の繊維は大きな孔になる。好ましい製品は、少なくとも孔の80%が直径5μ以下のような孔寸法を有している。この発明で用いる好ましい不活性重合体材料は、フッ化重合体でありこのような重合体の例は、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ化エチレン/プロ

(4)

されるような凝集性を持たねばならない。

紡糸液は、好ましくは適当な懸濁液中のPTFE懸濁物である；紡糸液は好適には紡糸液の粘度を増加しかつその繊維形成性を改良する追加成分をも含んでいる。この目的のために最も好適なのは繊維形成に引き続き所望により例えば焼結により破壊できる有機重合体材料である。

マットを分散物から紡出する場合には、しばしば存在する追加有機重合体成分により繊維形態に個々の粒子を一緒に聚合させる脆砕性を有する。したがって、このようなマットを粒子が軟化して相互に流動するように焼結し、各繊維は製品の多孔性を損なうことなく点接着させるのが好ましい。PTFEの場合には、焼結は330ないし450℃、好ましくは370ないし390℃の間で行うのが

(6)

好適である。焼結温度は、最終製品における好ましくない有機成分、例えば単に粘度増加のために加えた材料または乳化剤を破壊するに充分な高温が好ましい。

追加重合体成分は、比較的少量でのみ用いる必要があり、一般に紡糸液の0.0001~12%、好ましくは0.01~8%、特に0.1~4 wt %の範囲であるが、ある特定の応用に対する正確な濃度は実験により決定できる。

追加重合体成分の重合度は、線状約2000単位以上が好ましく、広範なこのような重合体が入手可能である。重要なことは、選択した溶剤または懸濁媒質（好ましくは水）への重合体の溶解度である。この目的で水溶性重合体化合物の例は、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポ

(7)

度は、一般にAPCの分子量で変化する、即ちAPCの分子量が小さい程、必要とする最終粘度は高くなる。APCの分子量が増加すれば、良好な繊維化を与えるのには低濃度が必要である。したがって、例えばAPCとして分子量(MW)1000000のポリエチレンオキシドを用いると、満足な繊維化を与えるのにPTFE含有量に対して約12 wt %の濃度が必要であり、一方MW=3000000では1~6%の濃度が適当である。MW=6000000では0.5~4%の濃度で充分であり、MW=4×10⁶では0.2%の低濃度で良好な繊維化を与える。

分散物に対し3.6 wt %の表面活性剤[®] トリイトンX100[®]（ローム アンド ハース社）を含むPTFE 固形分含有量60 wt %を有し、数平

(9)

リビニルピロリドンおよびポリビニルアルコール

である。紡糸液の製造に唯一の液体または液体の成分として有機液体を用いた場合には、さらに広範な追加有機重合体、例えばポリスチレンおよびポリメチルメタアクリレートがある。

追加重合体成分の重合度は、所要の溶解度および紡糸液に所望の凝集性および粘度を与える重合体の能力を考慮して選択する。

紡糸液の粘度は、PTFEの存在のみに基づくか部分的に追加重合体成分または他の成分によるかにかかわらず、0.1ポアズ以上50ポアズ以下でなければならぬ。粘度は0.5~50ポアズ、特に1~10ポアズが好ましい（粘度は低剪断速度で測定）。

ある追加重合体成分(APC)を用いての所要の粘

(8)

均中位粒子寸法0.22ミクロンのPTFE (ASTM テスト D792-50による重合体の標準比重2.190)の水性分散物を紡糸液中のAPC（ポリエチレンオキシド）の分子量および濃度を変化させたときの繊維直径への影響を下表に示す。

MW	濃度 (wt%)	焼結繊維の直径
2×10 ⁵	4	1.0 - 1.6 μm
3×10 ⁵	2	1.0 - 2.0 μm
4×10 ⁵	2	1.2 - 2.8 μm
6×10 ⁵	1	1.5 - 4.0 μm
4×10 ⁶	0.2	1.5 - 4.5 μm

ある分子量のAPCの濃度増加は、繊維の直径範囲を広くする傾向があるが、普通はこれは不適当ではない（特に低分子量APCのとき）。しかし、APCの濃度は得られる繊維の形態に著しく影

00

要する；成分と濃度との任意の特定な組合せからの影響は簡単な実験で決定できる。

ポリエチレンオキシド以外のAPC、例えばポリビニルアルコール(PVA)およびポリビニルピリドン(PJP)は他の濃度を使う必要があるが、最適濃度は各成分の任意の組合せに対して容易に決定できる。例えば上記2種のAPCでは6% w/w 以上の濃度が平均直径0.5ないし1ミクロンの範囲の繊維を得るのに必要である。APCの選択は、用いた焼結法に伴う着色を含めて最終製品の性質に与える影響に関してなされる。PVAおよびPVPの両者は、ポリエチレンオキシドに比較して焼結後弱い製品および強度の着色を与える傾向がある。

PTFEの濃度は、適当な繊維の性質を与えるに

11

に用いられる。したがって、PTFE 紡糸用分散物に添加した極めて少量の塩(0.2~3 wt%、通常は1%)例えばKClのような無機塩の存在は、電導度を著しく増大する(1%添加で 1.8×10^{-4} ジメンズ cm^{-1} から 1.2×10^{-2} ジメンズ cm^{-1} に増加する)。

高電導度を有する分散物は電導度組成物よりも細い繊維を作る傾向がある。例えば、 1.8×10^{-4} ジメンズ cm^{-1} の電導度を有する分散物は、ある条件下で直径2~3ミクロンの繊維になるが、同一条件下で1% w/w KClを添加して同一組成物は直径0.5~1.5ミクロンもの繊維になる。繊維はコレクター上でより広くかつより均一なバンドに広がるが、繊維の全生産割合はある程度低下した。

13

必要な量で左右され、また適当な粘度および繊維固化速度の紡糸液を得る必要性によつても影響される。したがって、25% w/w ないし飽和(分散物の場合、"飽和"とは紡糸液の有用な紡糸性を損なうことなく含ませられる最大濃度を意味する)、好ましくは40~70%、より好ましくは50~60%の範囲である。

各成分の濃度は、何らかの他成分の存在と濃度および粘度等に対するこれらの相対的影響を考慮して調節すべきである。

紡糸材料はある程度の導電性を有すべきであり、これは極めて広範な範囲で変動し、例えば 1×10^{-6} ないし 5×10^{-2} ジーメンズ cm^{-1} の範囲の電導度を有する溶液を用いるのが好ましい。

少量の電解質の紡糸材料への配合が電導度上昇

12

紡糸液に添加するために選択する電解質は、明らかに紡糸液または最終製品中に存在するためには悪影響を製品に及ぼさないものであり、電導度を上昇できる広範な塩が公知である。

紡糸液を静電電界に導入するには任意の便宜な方法が用いられ、例えば静電気電界に紡糸液を静電界で引き寄せるノズルに紡糸液を供給することで静電解の適用な位置に紡糸液を供給し、繊維化を行えばよい。この目的には任意の適当な装置が用いられ、例えば紡糸液を注射器筒からアースした注射針先端に供給し、この先端を静電気を帯電した表面から適当な距離に設けておく。針を離れたとき、針の先端と帯電表面との間に繊維が形成する。

紡糸液滴を当業者には自明の他の方法で電界内

14

に導入することもでき、唯一の必要要件は液滴を繊維化が起きる一定の距離静電気帯電表面から電界内に保持することである。例えば液滴を、連続キャリア例えば金属網上の電界中に運ぶこともできる。

紡糸液をノズルから電界中に供給する場合、数個のノズルを用いて繊維生産速度を向上することもできる。紡糸液を電界内に運ぶ別の方法も用いられ、例えば有孔板（孔にはマニホールドから紡糸液を供給する）が用いられる。

説明の目的であるが、一つの具体例では、繊維を引き寄せる表面はドラムのような連続表面であり、その上に荷電領域から引き出したベルトが通り既に形成しかつこれに付着した繊維を有している。このような構成は添付図面に示されている。

09

帯電量、ノズル寸法、紡糸液流量、荷電表面積等が変化すると、最適距離も変るが、簡単な試験に便宜に決定できる。

用い得る繊維収集の別の方法は、実質上上記のような大型の回転円筒状帯電収集表面を用いることであるが、ベルト上を持ち去る代りに繊維は非導電性ピツアップ手段により表面の他の点から収集される。別の具体例では、静電気帯電表面は、ノズルと同軸的にかつほぼ軸距離に設けたチューブの両側である。さもないければ、繊維の沈着およびチューブの形成はチューブ状または密実シリンダー状成形具上で起り、所望により引き続き任意の便利な手段で成形具からマットの除去を行う。用いる静電気電位は、一般に5KV～1000KV、好ましくは10～100KV、より好ましくは10

07

第1図で1はアースした注射器で、繊維の生産速度と関連した速度で紡糸液を貯槽から供給される。ベルト2は駆動ローラ3および遊びローラ4で駆動される金網でこれに発生器5（図面ではグランドグラフ装置である）が静電荷を与える。ベルト2からの繊維マット6の除去は任意手段例えば吸引またはエアージェットにより、あるいはベルト2からマットの剝離を行うのに充分な荷電を有する平行な第2ベルトにより行いこともできる。図面では、マットはベルトに対し回転するローラ7により取上げるのを示している。

ノズルの帯電表面からの最適距離は、極めて簡単な試験により決定できる。例えば、20KVオウダーの電位を有する荷電表面を用いるときは、10～25cmの距離が適当なことが判明したが、

06

～50KVの範囲である。所望の電位を作る任意の適当な方法が用いられる。したがって、第1図では普通のグランドグラフ装置の使用を示したが、他の市販のより便利な装置が公知でありこれらも適当である。

勿論、静電荷は帯電表面から逃さないのが好ましく、帯電表面を附加装置例えば繊維収集ベルトと連結したときは、ベルトは非導電性材料製でなければならない（勿論、帯電プレートを紡糸液から絶縁する必要はない）。ベルトとしてメッシュ寸法3mmの薄い「テリレン」（登録商標）製ネットを用いるのが便利なのが判明した。装置の支持体、ベヤリング等はすべて適当に絶縁すべきことは明らかである。

異なる性質を有する複数の繊維が、最終製品の

08

所望の性質にそれぞれ貢献する複数の成分を含む液体を紡糸することにより、または異なる液体源から同時に紡糸することによって得られ、異なる成分の繊維を同時に沈着させて異種材料の繊維の緊密に交絡したマスを有するマットを形成する。

さらに別法は受け表面に沈着させる繊維を時間とともに変化させて異種繊維（または同一材料の繊維であるが異なる特性例えば直径を有するもの）の複数層を有するマットを作ることである。このような変法を行う一つの方法は、例えば繊維を静電的に紡糸するスピナレットの連続セットを移動受け器を通し、受け器がスピナレットに対し適当な場所に達したとき繊維を順次に沈着させることである。

高生産性を得るのに、繊維の固化は急速に起さ

19

成分、例えば粘度増加のためのみに加えた材料を破壊するに充分高い温度で焼結する。

焼結はしばしば収縮を伴い、100%ポリテトラフルオロエチレンよりなるシートでは65%までの面積減少が観察された。

したがって、焼結中製品は移動自在にして収縮が均一に起るようにすることが大事である。特に平らなシートのときは、製品を水平位置に支持するのが好ましい。したがって、粘着しない任意材料のシート例えばステンレススチールの細かい金網上に製品を支持する。しかし、好ましい支持体は焼結温度で安定な微細粉末のベッドである。特に製品中に存在しても不利益でない材料の粉末よりなるベッドを支持体として用いるのが好ましい。例えば、湿潤性PTFEシートを作るときには二酸

20

せるべきであり、紡糸液として溶液を用いるときは、濃厚な紡糸液（除去すべき溶剤または融潤液を最小にする）、易揮発性液体（例えば液体の全部または一部を低沸点有機液体にする）および繊維形成の近辺で比較的高温の使用によりこのことを促進する。ガス体（通常は空気）吹き付け（特にガスが湿いと）は、しばしば繊維固化を促進する。空気吹き付けの注意深い方向付けは、剥離後に繊維の所望の位置また方向への堆積のために用いられる。しかし、実施例記載の条件を採用すれば、急速固化させるのに特別の注意は必要ない。空気中での紡糸条件は、25℃以上、好ましくは30～50℃の湿度および40%以上の湿度である。

形成後、繊維は最終製品中の好ましくない有機

21

化チタン粉末よりなるベッドを用いた、というのは二酸化チタン粉末のシート中での存在は不利益でないからである。

多くの応用では、製品は液体。普通は極性液体例えば水に湿潤性であるのが好ましいか必須要件である。しかし、例えばポリテトラフルオロエチレンは水に湿潤性ではなく、製品中に所望の水湿潤性を与える物質を配合するのが有利である。

したがって、この発明の別の態様によれば、静電的紡糸法により得られ通常は僅かに湿潤性か非湿潤性物質よりなり、シート状製品に所望程度の湿潤性を与えられる湿潤性添加物を含む製品を提供する。

湿潤添加剤は好ましくは（必須ではないが）無機物質であり、便宜には耐火性物質であり、使用

22

条件に対し適切な安定性を有すべきである。従つて、本発明製品が電解槽隔膜として用いられる場合、湿潤添加剤が電解液中で安定であること、隔膜が有用であるために隔膜から余り急速に（たとえ少しでも）脱出されないこと、および湿潤添加剤の存在が隔膜の性能に悪影響しないことは重要である。湿潤添加剤の存在が隔膜の強度を、その取扱ひまたは使用を不当に困難にする程そして寸法安定性が望ましくない程度にまで悪影響を受ける程、弱くすべきでないことも明らかに重要なことである。好ましい湿潤添加剤は無機酸化物または水酸化物であり、そのような物質の例は酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化クロム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、および水酸化カルシウムであるが、その他の任意

23

性添加剤の分散液を使用すると最適の結果が得られないことが時々見出される。そのような場合、被覆された粒状湿潤性添加剤（例：BTP-TiO₂）のグレードRCR 2またはRTC 4）を用いてそのような吸着を低減させるのが有利であることが判つた。別法として、紡糸液と繊維化性溶液または湿潤性添加剤の分散液とを別々の紡糸位置から（便宜には極めて接近して）同一のコレクタへ紡糸して、得られるPTFEと添加剤繊維とを混合させることもできる。（一例として、繊維化性酢酸ジルコニウム溶液は、水に20～35% $\frac{w}{w}$ 好ましくは25～32% $\frac{w}{w}$ 当量のジルコニアを溶解し、これにPTFE紡糸液調製用に前述した高分子量線状有機重合体を加えて粘度を0.5～50ポイズ好ましくは1～10ポイズに調節することに

24

の適当な物質またはそのような物質と既述のものとの混合物も使用されうる。

湿潤添加剤はそのままの状態では紡糸液に配合されるか、あるいは紡糸中または紡糸後の適当な処理によつてそのものに変えられる前駆体として紡糸液に配合されてもよい。湿潤添加剤は便宜には紡糸液中に懸濁した分散粒状物として存在してよく、あるいは紡糸液中の溶液として使用されうる。例えば酢酸ジルコニウムを適度な濃度で紡糸液中に溶解した成分として用い、その塩（酢酸ジルコニウム）をマットの凝結によつてその酸化物に変えることにより、都合の良い結果を得ることができた。

多分、紡糸液中の他の成分に紡糸液中のある成分が吸着されるためと思われるが、ある種の湿潤

25

によつて作ることができる）。

湿潤性添加剤が前駆体として配合され、その前駆体を繊維化後または含浸後の処理で湿潤添加剤に変える場合、用いられる処理は、もちろん、有用な製品の製造と相容れる処理であり、また製品特性に対して許容できない程度の悪影響を与えない処理であるべきである。湿潤剤およびその配合法の選択は、上記のごとき要件に照してなされる。

湿潤性添加剤またはその前駆体を製品に配合するための別の方法は、繊維マットが成形具上に置かれるときに繊維マットに対して固体粉末状の湿潤性添加剤（または前駆体）を適用することである。便宜には、これは空気流中で粉末をマットに吹付けることによつてなされうる。

湿潤性添加剤は製品の成形後に製品に配合され

26

てもよく、例えば、適当な液体中の添加剤（または適切な前駆体）の分散液に製品を浸漬または含浸し、過剰液を流去させることによつて、配合されうる。水湿潤性を付与する方法は英国特許出願第23316/74明細書に記載されており、同明細書の方法ではシート状製品を、アルコール中の二酸化チタン懸濁液と数時間（適切には攪拌して）接触させる。このような技法は、本発明に同等に適用しうる。

最終マット中の湿潤添加物の適切な割合は5～60 wt% 好ましくは10～50 wt% であるが、当業者は簡単な試行によつて適切な濃度を困難なく決定できよう。

製品に水湿潤性を付与する他の方法は、例えば適当な單量体または重合体をグラフトさせる（例：

27

湿潤性添加剤が、前述の如く浸漬によつて製品中に配合されるべきときには、圧縮および（任意に）加熱は、その浸漬および含浸製品の乾燥の前または後になされうる。

圧縮工程中に高温を用いることは、圧縮を促進する点で有利であり、また所望の気孔率を達成するのに必要な圧力ある程度削減する。便宜には、圧縮中に、シートを25℃ないしPTFEの軟化点よりもやや低い（例えば25℃低い）温度に加熱する（ポリテトラフルオロエチレンについては100℃～200℃に加熱するのが好ましい）。

PTFEの軟化点以上の温度を使用しうるが、しかしシートは完全な崩れ、すなわち気孔率の完全損失が起るほど高い温度は使用できない。そこで、圧縮をPTFEの軟化点以上または以下のいずれの

特開 昭51-60773 (8)

放射線によつて）ことによつて製品の重合体成分上に親水性基を形成することである。

本発明はさらに、予め作られた多孔性製品シートを所望の気孔率にまで圧縮することにより、PTFE からなる多孔性シート製品の気孔率を変える方法も与える。

かかる圧縮は便宜には、プラテンの間に多孔性材料のシートを置き、適当な方向に圧力を適用して所望の気孔率の度合（試行により決定される）が得られるまでシートの厚さを減少させることにより行なわれる。

圧縮の間に製品を加熱することは有用であることとをしばしば見出した。場合によつては、高寸法安定性が、圧縮後の製品を加熱することによつて得られうる。

28

温度で行なおうとも、圧縮を制御して、特にシートの完全崩れが所望されない限り、かかるシート材料の完全崩れを防止することが望ましい。

圧縮の程度はシートの目的用途によつて決定されるが、シートの最初の紡糸厚さの30～80% 普通には40～65% まで厚さを減少させることはしばしば適当であることが判つた。

マットの成形も圧縮の間に行なうことができ、例えば表面が成形手段（例えば凸部領域および凹部領域）からなるプラテンを圧縮中に用いて、それにより、輪郭付の圧縮シートを得ることができ、あるいはある領域で圧縮され他の領域では圧縮されていない（または圧縮が少ない）シートを得ることができる。このようにして、例えば、ある領域で低気孔率をもつ隔膜（例えば電解槽中の水圧

29

30

が高い場合)を作ることによつて電解槽隔膜における種々の領域を通しての電解質の浸出を制御することができる。圧縮後に圧縮製品のある程度の弛緩が次第に起こる傾向があるが、これは簡単な実験で測定することができ、それによつて適切な条件を選定して弛緩を補償できる。成形後圧縮法の適用によつて、個々の最終用途に適合した度合の気孔率を有するシート製品の製造が可能であり、また未圧縮マットと比較してシートの強度のある程度の増大が見られることもある。

本発明により作られるシート製品は、それが高度の耐薬品性でありうるので、電解槽隔膜としての特別の用途がある。下記の実施例は平坦な多孔質シートの製造のみについて述べられているが、例えば適当な輪郭の荷電マンドレルに繊維を沈着

31

厚さを減少させるためのPTFE 繊維マット20の圧縮の略図(側面図)であり、圧縮の次には加熱工程(例えば輻射ヒータ23による)が続いている。本発明方法で得られる隔膜は、それが構成されている材料が、その材料自体または他の材料(例:カソードまたはアノードとして用いられる金属)に対して、あるいは例えば電解槽構築に用いられるセメント(結合剤)に対して、圧力および熱の適用により、または適当な無機もしくは有機樹脂接着剤例えばエポキシ、ポリエステルポリメチルメタクリレートおよびフッ素化熱可塑性重合体(例:フッ素化エチレン/プロピレン共重合体およびPFA)によつて結合せられる点は特に有用である。

その他の成分もマットに配合せられる。例えば

33

させ、そのマンドレルから(その繊維物質の強度および除去に際して許容せられる変形の度合によつて)焼結前または焼結後にマンドレルから除去することによつて型付の隔膜を容易に製造しうることは明かである。シート製品の寸法は、もちろん、その使用目的によつて決定される。

別法として、それ自体が電解カソード網である適当に荷電したコレクタ上に繊維を紡糸することもできる。

別のコレクタを第2および3図に示してある。

第2および3図における9は平坦な荷電ワイヤメッシュまたはグリルであり、11は荷電回転金属コア10上の多孔性ポリウレタンスリーブである。

第4図はローラー21および22の間でPTFE 繊維マット20を通過させることによりマットの

32

紡糸材料中に含有させ、PTFE と同時紡糸することにより、もしくは別々に紡糸することにより、溶液もしくは懸濁液での後処理により、またはマットが紡糸されるときにマット上に噴霧することにより、配合せられる。かかる成分としては、例えば適当な寸法のアスベストファイブリルおよびイオン交換物質(例:ゼオライト、ジルコニウム磷酸塩類等)があり、これによつて得られる製品の特性を改変しうる。

本発明の製品の成形後、それを粉砕処理に付してさらに処理するのに都合の良い寸法に低減することにより使用することもできる(そのような処理としては例えばアスベスト繊維もしくはファイブリル、酸化ジルコニウム繊維との混合がある)。上記の後処理としては適当な成形法(例えば抄紙法または圧縮成形法)によつて所望の製品(例えば電解槽隔膜)

34

への成形が含まれる。

本発明を下記の実施例によりさらに説明する。

実施例 1

第1図の装置を使用した。ベルトはテリレン（登録商標）の20 cm幅のネットであつた。

60%のPTFE 固形分含量で2%のトリトンX-100界面活性剤（ロームアンドハース社）を含む（PTFE 基準 $\frac{w}{w}$ %）水性ポリテトラフルオロエチレン分散液80部（ $\frac{w}{w}$ ）とポリエチレンオキッド[®]ポリオクス[®] WSRN 3000の10%水溶液20部（ $\frac{w}{w}$ ）とを混合することにより、紡糸液を作つた。このPTFEは数平均粒径0.22ミクロンであり、標準比重2.190であつた。界面活性剤はPTFEを安定化しうる任意の範囲のものでよく、例えばトリトンX100およびトリトン

65

時間。

- (b) 10% $\frac{w}{w}$ 塩酸で18℃で24時間、
- (c) 磷酸二水素ナトリウムの10% $\frac{w}{w}$ 水溶液で沸点で1時間、そして最後に、
- (d) 二酸化チタン（平均粒径0.2ミクロン）のイソプロピルアルコール中の10% $\frac{w}{w}$ 懸濁液中で5時間一定に撹拌した。

二酸化チタンで含浸したPTFEシートをイソプロピルアルコールで洗浄して、過剰の固形物を除き、次に塩化ナトリウム電解用の垂直隔膜電解槽中に設置した。

実施例 3

分散の重量に基いて界面活性剤トリトンX100（ロームアンドハース）3.6wt%を含み、PTFE固形分含量60wt%を有する数平均メジアン粒

67

特開 昭51-60773(10)

DN 65である。紡糸液は、接地針端から20 cm'に位置したネット（ローラー上の荷電：20 KV-Vo）上へ20本の1 ml注消器から紡糸した。

繊維は約16 cm幅にわたつて沈着し、0.4 mm厚のシートが得られた。次いでこのシートを取り除き、ステンレス鋼ガーゼ上に置き、360℃で5分間焼結した。強靱な多孔性の白色のわずかに粗な、均一厚のシートが得られ、このものは78%の自由空間を有する網状構造に外觀上一体に結合した平均直径2~3ミクロンの繊維から構成されていた。

実施例 2

実施例1に記載したようにして得たシートを下記のものとして処理した。

- (a) 10% $\frac{w}{w}$ 苛性ソーダ水溶液で18℃で24

69

径0.22ミクロンのPTFE水性分散液（ASTM試験D792-50によるその混合体の標準比重は2.190）を含む混合物〔これにはユニオンカーバイド社製の[®]Polyox[®]ポリオクス・グレードWS3000の分子量 4×10^5 のポリ（エチレンオキッド）2wt%も10wt%水溶液として添加されていた〕から静電紡糸することによつて隔膜を作つた。混合物は、ドラムの全長にわたつて回転ドラムコレクタ／電極の軸に平行に横に並べた一列の10本の針に対して1 ml/針/時の速度で供給した。電極電圧は20 KVであり、針-電極間距離は13 cmであつた。

約40 mlの混合物を紡糸してから、シートをドラムから取り外し、20分間380℃の炉中のステンレス鋼ガーゼ上に置いて焼結した。シートの

69

気孔率（自由容積または気孔容積の％）はシートの平均厚、面積および重量から、そしてPTFEの密度（ 2.13 g/cc ）から決定した。平均厚は 2.0 mm であり、気孔率は76%であつた。

次にシートを、 TiO_2 （BTP'Tioxide'RCR 3）のイソプロピルアルコール（IPA）中の5 wt%分散液を攪拌した中に2日間浸漬した。ブラインの電解用垂直テスト槽（ 120 cm^2 ）中に設置したとき、その隔膜は 1.67 KAM^{-2} の負荷および 590 h^{-1} の透過率で7.50 Vの電解電圧を生じた。

実施例 4

実施例1に記載のようにしてシートを紡糸したが、本例では6番目の注射器毎に醋酸ジルコニウム（28% w/wのジルコニア当量）および0.9%

39

にして紡糸（一層幅広いネットを使用して）した後、 30 cm 幅のシートを得た。このシートを5分間 360°C で処理すると、強靱な白色の極平滑シートになり、かくして得られたシートは0.5～1.5ミクロンの範囲の繊維直径および60%の自由容積を持っていた。

実施例 7

実施例1の操作で得られたシートのサンプルを、種々の圧力および温度において金属板の間で3分間圧縮した。結果は下記の通りであつた。

圧力 (psi)	温度 ($^\circ\text{C}$)	気孔率 (自由容積%)
0	20	78
1,470	180	20
4,410	180	2
22,40	20	42
5,000	20	20
20,000	20	16

40

w/wの'Polyox' WSRN 3000 からなる水溶液を含ませた。捕集および焼結を実施例1のようにして行ない、クリーム色の多孔性シートを得た。このシートは良好な水湿潤性を示した。SEM写真によつて、PTFEの繊維の間に1～2ミクロン（径）のジルコニア繊維が存在することが示された。

実施例 5

醋酸ジルコニウム紡糸溶液20部（実施例4）とPTFE 80部（実施例1）との混合物を作り、これを前記のように紡糸した。製品はクリーム色で、良好な水湿潤性を示した。

実施例 6

実施例1で用いた紡糸溶液99部（w/w）に対して、塩化カリ1重量部を加えた。実施例1のよう

40

かくして得られた各シートの弛緩は下記のように徐々に起つた。

気孔率（自由容積％）

初期	圧縮後	24時間後	3日後
78	42	52	56
77	54	57	70

圧縮されたシートの安定性は、圧縮後シートを 380°C で3分間加熱することによつて得られた。結果は下記の通りであつた。

初期気孔率	圧縮後	加熱後	3日後
75	44	61	61

実施例 8

実施例3のようにして、二つのサンプルを紡糸し、焼結したが、本例では、紡糸の間ずっと TiO_2 粉末を空気流によつて捕集ドラム上に沈積させた。

42

TiO₂ 含量は空気流中における供給速度によつて制御した。二つのサンプルを100℃で3分間約100 psi に圧縮し、次いで380℃で15分間加熱処理した。このシートを実施例3のテスト槽に装入して、下記の結果を得た。

気孔率	厚 さ	TiO ₂ 含量	透過率	電 圧
41%	0.3mm	8%	103h ⁻¹	3.45
50%	0.55mm	35%	58h ⁻¹	3.30

負 荷	負荷時間	CE	CV
2KAM ⁻²	19日	78.2%	76.8%
2KAM ⁻²	39日	80.3%	59.2%

CE はブライン電解用隔膜槽について標準化された電流効率%である。

CV は有用生成物に変換したブラインの量の重量

(43)

量損失の結果、酢酸ジルコニウム紡糸溶液は追加の湿潤剤として使用されたに過ぎず、TiO₂ 粉末を実施例2の方法で二つのシートへ吹き付けた。

得られたPTFE繊維を焼結し、酢酸ジルコニウム繊維を380℃で30分間処理することにより燃焼させて不溶性ジルコニアとした。両サンプルを100℃で3分間750 psi の荷重で圧縮し、次いで380℃で10分間加熱処理した。前述の実施例に記載されたテスト電解槽に装填したとき隔膜は次のような結果を与えた。

気孔率	厚 さ	%TiO ₂ (wt)	%Zr [*] (vol)	電 圧 ボルト
56.8%	0.5mm	26.4%	5.9%	4.75
46.0%	0.6mm	40.0%	2.7%	3.50

(45)

である。これに対する最適値は50%付近である。

実施例 9

実施例3のようにして二つのサンプルを紡糸し、焼結したが、本例では6本の針を一行にして用いた。第一の場合には、6本のうちの1本の針に対して酢酸ジルコニウム紡糸溶液を供給し、第2の場合には、2本の針にそれを供給した。残りの針には通常のPTFE紡糸液を供給した。酢酸ジルコニウム紡糸溶液は22wt%のジルコニア(ZrO₂)当量、3%の分子量2×10⁵のポリ(エチレンオキシド)および0.5%の分子量3×10⁵のポリ(エチレンオキシド)を含んでいた。その酢酸ジルコニウム紡糸溶液の稠釈性およびその繊維の燃焼によつてジルコニアになる際の約50%の重

(44)

負 荷	負荷時間	透過率	CE	CV
2KAM ⁻²	3日	197h ⁻¹	97.4	22.2
2KAM ⁻²	27日	83h ⁻¹	79.7	76.2

* この数値は隔膜の全容積に対するZrO₂繊維の容積の割合を示す。

実施例 10

実施例3のようにして作つたが、25%水性溶液として添加した4wt%のポリ(エチレンオキシド)(分子量2×10⁵、ユニオンカーバイド社 Polyox WSRN 80)を含む紡糸液から一連の隔膜を作つた。電極電圧は30KVであり、針-電極間距離は15cmであり、混合物供給速度は1.5~2.5ml/針/時であつた。針の列は回転ドラム電極の直下に横方向に並べて、繊維が上向きに紡糸されるようにした。シートをTiO₂微粉末

(46)

床上で焼結して、焼結に伴う面積収縮中にシートが自由に伸びるようにした。紡糸される液容積を変えることにより、そして予め定めた厚さに圧縮することにより、種々の厚さと気孔率をもつ一定範囲の隔膜を作つた。

上記サンプルをメタノール・プロピルアルコール (IPA) 中に最低2時間浸漬することによつて完全に浸漬した。次いでテトラブチルチタネート (TBT) のIPA溶液中に30分間浸漬することによりシートを処理した。最後にシートを水に浸漬してTBTを加水分解させPTFE繊維の表面上にコロイド状 TiO_2 を沈殿させた。テスト電解槽で得られた結果を下記の表1に示す。

実施例 11

実施例10に述べた技法を用いて種々の気孔率

(47)

ンオキシド)が必要とされることを見出した。下記の表2に示した結果において、表示した濃度および分子量は最良の紡糸特性と0.8~1.8 μm の範囲の径の繊維を与えた。

各隔膜についての結果を示す。これは前述の実施例のテスト電解槽で得られた。各場合に負荷 (電流密度) は 2KAM^{-2} であつた。

実施例 12

PTFE多孔性シートを実施例4の方法で作つたが、アクリル酸の存在下で高エネルギー照射することにより、PTFE繊維表面にポリ(アクリル酸)をグラフトさせた。

このように処理したサンプルは、最初のシートよりも5%の重量増加を示した。標準テスト電解槽に装填したとき、この隔膜は下記の特性を示し

(49)

および厚さをもつ隔膜サンプルを作つた。しかし、これらのサンプルでは、一定範囲の TiO_2 添加物を、PTFEと TiO_2 との共分散液から紡糸することにより繊維中へ配合した。 TiO_2 重量の0.4%のカルゴン (Calgon) S (アルブライト・アンド・ウィルソン社の解凝剤) を含む水に TiO_2 粉末 (BTP[®] TiO_2 RCR 2) を高速混合することにより60% (wt) の TiO_2 分散液を作つた。分散粒子径は0.4~0.5 μm であつた。次いでこの分散液を適量で、前述各実施例で用いたPTFE分散液に添加した。ポリ(エチレンオキシド)溶液の所製倍をこの共分散液に混入し、得られた紡糸液を脱ガスし、予過した。通常のPTFEだけの紡糸液と比較して、これらの共分散液においては、より高濃度の、かつより高分子量のポリ(エチレ

(48)

た。

気孔率	厚さ	透過率	電圧 ボルト	負荷
51%	0.9 mm	57h^{-1}	3.50	2KAM^{-2}

負荷日数	CE	CV
34	93.3%	53.4%

50

表 1

気孔率	厚 さ	TBT 溶液 濃度 (wt)	透 過 性	電 圧 ボルト	負 荷	負荷日数	CE	CV
71%	0.6mm	25%	427h ⁻¹	3.16	2KAM ⁻²	23	97.2%	35.6%
51%	0.5mm	15%	86h ⁻¹	3.80	2KAM ⁻²	17	89.0%	42.7%
43%	0.7mm	15%	81h ⁻¹	3.40	2KAM ⁻²	19	92.8%	49.7%
75%	0.6mm	10%	209h ⁻¹	3.12	2KAM ⁻²	12	95.0%	40.9%
44%	0.46mm	5%	179h ⁻¹	3.30	2KAM ⁻²	6	88.8%	42.6%
52%	0.5mm	5%	97h ⁻¹	3.55	2KAM ⁻²	5	91.8%	43.9%
60%	0.5mm	5%	416h ⁻¹	3.30	2KAM ⁻²	7	91.5%	44.6%
82%	1.05mm	5%	411h ⁻¹	3.50	2KAM ⁻²	47	97.7%	41.4%

50

表 2

"POLYOX" 数平均分子量	"POLYOX" 濃度 (wt)	%TiO ₂ (WT)	気孔率	厚 さ	透 過 性	電 圧 ボルト	負荷日数	%CE	%CV
2×10 ⁵	4%	10%	68.0%	0.80mm	154h ⁻¹	5.05	2	87.9	47.5
2×10 ⁵	5%	30%	69.0%	0.50mm	359h ⁻¹	3.65	3	92.7	45.9
4×10 ⁵	2.5%	40%	53.0%	0.48mm	280h ⁻¹	3.35	9	83.6	53.5
4×10 ⁵	3.5%	50%	64.0%	0.40mm	897h ⁻¹	3.20	21	92.1	40.4
4×10 ⁵	3.0%	50%	83.7%	0.87mm	687h ⁻¹	3.30	63	94.3	43.3
4×10 ⁵	3.5%	60%	87.4%	0.97mm	417h ⁻¹	3.25	34	86.7	40.9

52

4. [図面の簡単な説明]

第1図は本発明実施のために用いる装置の概略見取図である。第2～3図はコレクタの別の態様を示す見取図である。第4図は繊維マットの圧縮および加熱処理を示す。

1：接地金属製注射針

2：ベルト（コレクタ）

3：駆動ローラ、4：アイドルローラ、

5：発電機、6：繊維マット、

9：荷電ワイヤーメッシュ、10：荷電金属

コア、11：多孔性ポリウレタンスリーブ、

20：PTFE 繊維マット、

21、22：ローラ、23：輻射ヒータ。

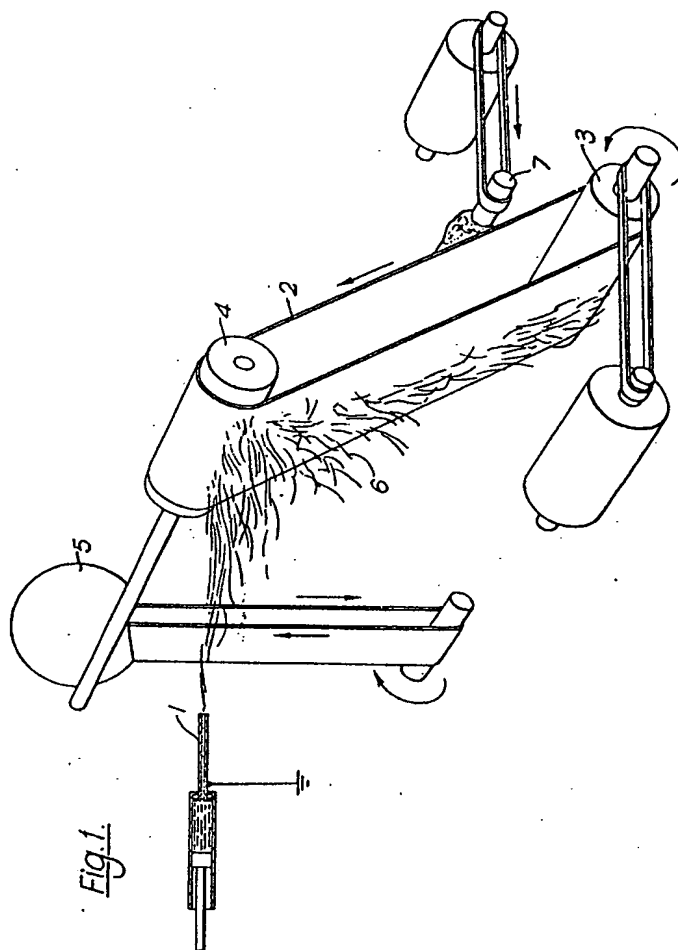


Fig. 1

53

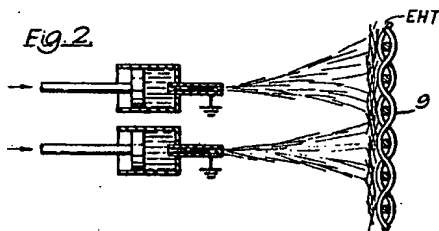


Fig. 2

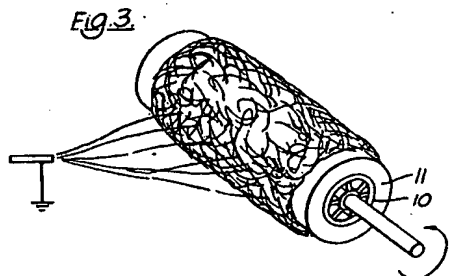


Fig. 3

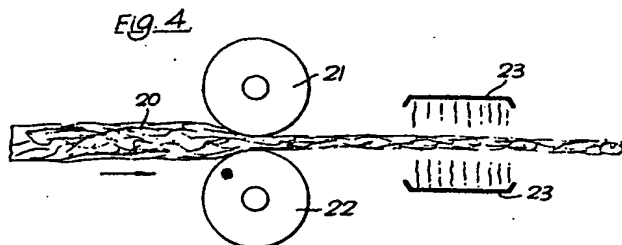


Fig. 4

5. 添付書類の目録

(1) 委任状及訳文	各1通
(2) 優先権証明書及訳文	各1通 (追って補充)
(3) 明細書	1通
(4) 図面	1通

6. 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住所 イギリス国デニッシュ州ランゴーン、ザ・ヒース
(番地なし)
氏名 アイアン・デリック・コックショット
住所 同所
氏名 ケビン・トーマス・マックアルーン

(2) 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206号室

氏名 (6355) 弁理士 池永光彌

住所 同所

氏名 (6804) 弁理士 宮崎賢次

昭和50年11月12日

特許庁長官 齋藤 英雄 殿



1. 事件の表示

昭和50年特許願オ116286号

2. 発明の名称

99%性シート製品の製法

3. 補正をする者

事件との関係 出 願 人

住 所

87(961) イムペリアル・ケミカル・インダストリス・リミテッド

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206号室

氏 名 (2770) 弁理士 湯 浅 恭 三



5. 補正の対象

タイプに 明細書

6. 補正の内容

別紙の通り (内容に変更なし)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.